



92  
B1 IFW

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of :

Yves Le Du et al.

Serial No. : 09/821,796

Filed : 3/30/01

For : STRUCTURE COMPRISING A BINDER LAYER NON-DELAMINABLE WITH RESPECT TO A METALLIZED SUBSTRATE AND PEELABLE WITH RESPECT TO A POLYPROPYLENE SUBSTRATE

**SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT(S)**

Commissioner for Patents Mail Stop - Issue Fee  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of each of the below-identified document(s), benefit of priority of each of which is claimed under 35 U.S.C. § 119:

COUNTRY	APPLICATION NO.	FILING DATE
France	00 10750	8/21/00

Acknowledgment of the receipt of the above document(s) is requested.

No fee is believed to be due in association with this filing, however, the Commissioner is hereby authorized to charge fees under 37 C.F.R. §§ 1.16 and 1.17 which may be required to facilitate this filing, or credit any overpayment to Deposit Account No. 13-3402.

Respectfully submitted,

Harry B. Shubin, Reg. No. 32,004  
Attorney/Agent for Applicants

MILLEN, WHITE, ZELANO  
& BRANIGAN, P.C.  
Arlington Courthouse Plaza I  
2200 Clarendon Blvd. Suite 1400  
Arlington, Virginia 22201  
Telephone: (703) 243-6333  
Facsimile: (703) 243-6410  
Attorney Docket No.: ATOCM-0209

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



# BREVET D'INVENTION

**CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION**

## **COPIE OFFICIELLE**

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 20 JUIL. 2005

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

A handwritten signature in black ink, enclosed in an oval border. The signature reads 'Martine PLANCHE'.

Martine PLANCHE

**CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT**

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIETE  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
[www.inpi.fr](http://www.inpi.fr)

THIS PAGE BLANK (USPTO)



INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE  
26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

**cerfa**  
N° 11354\*01

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W /260899

<b>21 AOUT 2000</b> <small>REMISE DES PIÈCES DATE 75 INPI PARIS</small> <small>LIEU</small> <small>N° D'ENREGISTREMENT</small> <small>NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI</small> <small>DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI</small>		<b>0010750</b> <b>21 AOUT 2000</b>		<b>1</b> NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE <b>A QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b>  ATOFINA Département Propriété Industrielle Cours Michelet - La Défense 10 92091 PARIS LA DEFENSE CEDEX  Monsieur François OHRESSER		
<b>Vos références pour ce dossier</b> <small>( facultatif ) FOH/fo - AM 1607.DIV.2</small>						
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b> <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie						
<b>2</b> NATURE DE LA DEMANDE		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>				
Demande de brevet		<input type="checkbox"/>				
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>				
Demande divisionnaire		<input checked="" type="checkbox"/>				
<i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>		N° 0004037		Date 30 / 03 / 2000		
		N°		Date / /		
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		<input type="checkbox"/>		Date / /		
		N°				
<b>3</b> TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)						
LIANTS DE COEXTRUSION À BASE DE POLYPROPYLÈNE GREFFÉ ET LEUR UTILISATION POUR DES STRUCTURES MÉTALLOPLASTIQUES PELABLES						
<b>4</b> DECLARATION DE PRIORITÉ <b>OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE        LA DATE DE DÉPÔT D'UNE        DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation Date / / N° Pays ou organisation Date / / N° Pays ou organisation Date / / N° <input type="checkbox"/> <b>S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»</b>				
<b>5</b> DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> <b>S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»</b>				
Nom ou dénomination sociale		ATOFINA				
Prénoms						
Forme juridique						
N° SIREN						
Code APE-NAF						
Adresse	Rue		4/8, cours Michelet			
	Code postal et ville		92800	PUTEAUX		
Pays		FRANCE				
Nationalité		FRANCAISE				
N° de téléphone ( facultatif )		01 49 00 80 80				
N° de télécopie ( facultatif )		01 49 00 53 96				
Adresse électronique ( facultatif )						

**BREVET D'INVENTION  
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

21 AOUT 2000  
REMISE DES PIÈCES  
DATE 75 INPI PARIS  
LIEU  
0010750  
N° D'ENREGISTREMENT  
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

DB 540 W /260899

<b>6 MANDATAIRE</b>		FOH/fo - AM 1607.DIV.2	
Nom		OHRESSER	
Prénom		François	
Cabinet ou Société		ATOFINA	
N °de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		08031	
Adresse	Rue	4/8, cours Michelet	
	Code postal et ville	92800	PUTEAUX
N° de téléphone (facultatif)		01 49 00 82 21	
N° de télécopie (facultatif)		01 49 00 53 96	
Adresse électronique (facultatif)			
<b>7 INVENTEUR (S)</b>			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui	<input checked="" type="checkbox"/> Non <b>Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée</b>
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		<b>Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)</b>	
Etablissement immédiat ou établissement différé		<input type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		<b>Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques</b> <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		<b>Uniquement pour les personnes physiques</b> <input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention ( <i>joindre un avis de non-imposition</i> ) <input type="checkbox"/> Requise antérieurement à ce dépôt ( <i>joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence</i> ).	
<b>Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes</b>			
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)</b>		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b> <b>M. MARTIN</b>	
François OHRESSER			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978  
Elle garantit un droit d'accès et

1ses faites à ce formulaire.  
**DIVISION DEMANDEE LE** 21.08.00 **BENEFICIAIR DE LA**  
**DATE DE DEPOT DU** 30.03.00 **DE LA DEMANDE**  
**INITIALE N°** 0004037  
*(article L.612-4 du code de la propriété intellectuelle)*

**DÉPARTEMENT DES BREVETS**

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

**BREVET D'INVENTION**
**CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

**DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1... / 1...**

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W /260899

Vos références pour ce dossier <i>( facultatif )</i>	FOH/fo - AM 1607.DIV.2																																																				
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	<i>0010750</i>																																																				
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum)																																																					
LIANTS DE COEXTRUSION À BASE DE POLYPROPYLÈNE GREFFÉ ET LEUR UTILISATION POUR DES STRUCTURES MÉTALLOPLASTIQUES PELABLES																																																					
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b>																																																					
ATOFINA 4/8, cours Michelet 92800 PUTEAUX																																																					
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).																																																					
<table border="1"> <tr> <td>Nom</td> <td colspan="2">LE DU</td> </tr> <tr> <td>Prénoms</td> <td colspan="2">Yves</td> </tr> <tr> <td>Adresse</td> <td>Rue</td> <td>Le Montaigu</td> </tr> <tr> <td></td> <td>Code postal et ville</td> <td>27300 VALAILLES</td> </tr> <tr> <td colspan="3">Société d'appartenance <i>( facultatif )</i></td> </tr> <tr> <td colspan="3">Nom</td> </tr> <tr> <td colspan="3">Prénoms</td> </tr> <tr> <td>Adresse</td> <td>Rue</td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td>Code postal et ville</td> <td></td> </tr> <tr> <td colspan="3">Société d'appartenance <i>( facultatif )</i></td> </tr> <tr> <td colspan="3">Nom</td> </tr> <tr> <td colspan="3">Prénoms</td> </tr> <tr> <td>Adresse</td> <td>Rue</td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td>Code postal et ville</td> <td></td> </tr> <tr> <td colspan="3">Société d'appartenance <i>( facultatif )</i></td> </tr> <tr> <td colspan="3"> <b>DATE ET SIGNATURE(S)</b>  <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b>  <b>OU DU MANDATAIRE</b>  <b>(Nom et qualité du signataire)</b>                  Paris-la-Défense, le 21 août 2000                  François OHRESSER             </td> </tr> <tr> <td colspan="3">  </td> </tr> </table>			Nom	LE DU		Prénoms	Yves		Adresse	Rue	Le Montaigu		Code postal et ville	27300 VALAILLES	Société d'appartenance <i>( facultatif )</i>			Nom			Prénoms			Adresse	Rue			Code postal et ville		Société d'appartenance <i>( facultatif )</i>			Nom			Prénoms			Adresse	Rue			Code postal et ville		Société d'appartenance <i>( facultatif )</i>			<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> <b>(Nom et qualité du signataire)</b> Paris-la-Défense, le 21 août 2000 François OHRESSER					
Nom	LE DU																																																				
Prénoms	Yves																																																				
Adresse	Rue	Le Montaigu																																																			
	Code postal et ville	27300 VALAILLES																																																			
Société d'appartenance <i>( facultatif )</i>																																																					
Nom																																																					
Prénoms																																																					
Adresse	Rue																																																				
	Code postal et ville																																																				
Société d'appartenance <i>( facultatif )</i>																																																					
Nom																																																					
Prénoms																																																					
Adresse	Rue																																																				
	Code postal et ville																																																				
Société d'appartenance <i>( facultatif )</i>																																																					
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> <b>(Nom et qualité du signataire)</b> Paris-la-Défense, le 21 août 2000 François OHRESSER																																																					
																																																					

## LIANTS DE COEXTRUSION À BASE DE POLYPROPYLÈNE GREFFÉ ET LEUR UTILISATION POUR DES STRUCTURES MÉTALLOPLASTIQUES PELABLES

5

### [Domaine de l'invention]

La présente invention concerne des liants de coextrusion à base de polypropylène greffé et leur utilisation pour des structures métaloplastiques 10 pelables.

Dans l'emballage alimentaire (fig 1) on utilise des barquettes (3) en polypropylène ou en aluminium ou autre matériau (1) éventuellement multicouche recouvert de polypropylène (2) qui sont fermées par un opercule (4) en aluminium. Cet opercule est constitué d'une couche d'aluminium (5), 15 d'une couche de liant (6) et d'une mince couche de polypropylène (7) et il est soudé à chaud du côté du polypropylène (7) sur le polypropylène (2) de la barquette (3), en général sur son pourtour. On laisse dépasser une partie de l'opercule au-delà de la surface d'ouverture de la barquette pour pouvoir prendre l'opercule avec la main et ouvrir l'emballage. En tirant sur l'opercule on provoque, à l'endroit où il est soudé sur la barquette, une rupture à l'intérieur de 20 la couche de liant (6) et il reste au niveau de la soudure sur la barquette un peu du liant et la mince couche de polypropylène. Aux endroits où l'opercule n'était pas soudé on le récupère avec sa structure initiale Aluminium / liant / mince couche de polypropylène. En tirant sur l'opercule pour le peler de la barquette 25 dès qu'on quitte la zone de soudure la mince couche de polypropylène se déchire (8), il n'y a plus rupture à l'intérieur du liant. C'est à dire que le liant permet l'adhérence de la mince couche de polypropylène (7) et de l'aluminium (5) avec une force qui est inférieure à celle exercée par la soudure de cette mince couche (7) sur le polypropylène (2) de la barquette. Une fois l'opercule 30 enlevé sa structure est intacte aux endroits où il n'était pas soudé et il ne reste que l'aluminium et une partie du liant aux endroits où il était soudé.

L'opercule est fabriqué par coextrusion de la couche de liant (6) et de la mince couche de polypropylène (7) suivie immédiatement de leur couchage sur

la feuille d'aluminium (5). Une fois la barquette remplie l'opercule y est fixé par soudage à chaud.

Selon la nature des aliments et la nature des impuretés éventuelles contenues dans le liant on peut utiliser des opercules n'ayant pas la mince 5 couche de polypropylène.

La présente invention concerne des liants de ce type.

[l'art antérieur]

10 Le brevet US 5 235 149 décrit des emballages fermés par des opercules comme décrits au paragraphe précédent. La couche de liant de l'opercule est constituée de différents polymères greffés par l'acide acrylique ou l'anhydride maleique, les polymères peuvent être choisis parmi le polyéthylène, le polypropylène, les copolymères de l'éthylène et de l'acétate de vinyle et les 15 copolymères de l'éthylène et de l'acrylate de méthyle. La mince couche (7) peut être soit du polypropylène soit un vernis en polyester soit encore du polyéthylène haute densité.

Le brevet DE 19 535 915 A décrit du polypropylène bloc copolymère greffé pour coller des films de polypropylène sur des feuilles métalliques.

20 Le brevet EP 689 505 décrit des structures semblables à celles décrites dans le brevet précédent mais qui sont utilisées pour faire des emballages alimentaires.

Le brevet EP 658 139 décrit des structures semblables à celles décrites dans le brevet précédent mais le liant est un polypropylène copolymère 25 statistique greffé comprenant de 1 à 10% de comonomère, le rapport Mw/Mn est compris entre 2 et 10 et le MFI (Melt flow Index ou indice de fluidité à l'état fondu) est compris entre 1 et 20 g/ 10 min (230°C 2,16kg).

[Le problème technique]

30

Le pelage de l'opercule décrit plus haut dans le domaine de l'invention est une description idéale, en fait le pelage ne se fait pas toujours correctement et on observe des déchirures de l'opercule. Parfois on constate que la

fermeture des barquettes n'est pas parfaite ce qui peut conduire à une dégradation de son contenu. De plus les liants de l'art antérieur ne permettent pas une production à grande vitesse des opercules.

On a maintenant trouvé un nouveau liant qui a de bonnes performances adhésives sur les métaux (Aluminium, acier, fer blanc, substrats métallisés), qui a une excellente aptitude à la coextrusion couchage à haute vitesse et qui a de bonnes caractéristiques de Scellage/pelage permettant en particulier d'obtenir lors du scellage une excellente garantie au niveau de l'étanchéité des emballages et lors du pelage une ouverture facile.

10

[Brève description de l'invention]

La présente invention concerne une composition utile comme liant de coextrusion et comprenant en poids, le total étant 100% :

15 5 à 30% d'un polyéthylène copolymère (A)

40 à 93% d'un polypropylène (B) étirable, l'étirabilité étant définie comme la non rupture d'un jonc extrudé à une température entre 190°C et 240°C et soumis à une traction à une vitesse de tirage entre 50 et 250 m/min,

20 2 à 30% d'un polypropylène (C) fonctionnalisé par un anhydride d'acide carboxylique insaturé,

le MFI de la composition étant compris entre 10 et 50 g/ 10 min (230°C 2,16kg).

La composition peut aussi contenir des additifs tels que des antioxydants, des agents antibloquants, des agents de mise en œuvre tels que 25 des polymères fluorés ces additifs étant utilisés aux taux usuels connus par l'homme de l'art.

La présente invention concerne aussi une structure comprenant successivement une feuille d'un métal, une couche du liant précédent et éventuellement une couche de polypropylène. Cette structure est utile pour 30 faire des opercules d'emballages, l'invention concerne aussi ces opercules et les emballages fermés avec ces opercules.

La présente invention concerne aussi des emballages réalisés avec la structure comprenant successivement une feuille d'un métal, une couche du liant précédent et une couche de polypropylène. Ces emballages sont par exemple des boîtes de boissons.

5 Le liant de l'invention a de bonnes performances adhésives sur les métaux (Aluminium, Acier, Fer blanc, substrats métallisés suffisante dès l'extrusion couchage pour garantir une bonne stabilité dimensionnelle des structures pendant la fabrication. Les structures, ou les opercules, subissent ensuite un post traitement thermique, qui peut être réalisé en ligne à la suite de  
10 l'extrusion couchage, pendant un temps de rechauffage très court.

Le liant a une excellente aptitude à la coextrusion couchage à haute vitesse. On peut l'étirer en extrusion couchage à des vitesses supérieures à 100m/min sans donner lieu à des effets parasites d'instabilité de largeur.

15 Le liant a aussi de bonnes caractéristiques de Scellage/pelage permettant en particulier d'obtenir lors du scellage une excellente garantie au niveau de l'étanchéité des emballages et lors du pelage une ouverture facile, progressive, et sans dépôt.

Un autre avantage du liant est une très bonne inertie chimique garantissant de bonnes propriétés orgaoleptiques :absence de goût ou d'odeur,  
20 une bonne résistance des emballages en milieu agressif (aliments acides) et une bonne tenue à la stérilisation à la vapeur.

#### [Description détaillée de l'invention]

25 **S'agissant des polyéthylènes copolymères (A)** à titre de comonomères, on peut citer :

- les alpha-oléfines, avantageusement celles ayant de 3 à 30 atomes de carbone, de carbone; à titre d'exemples d'alpha oléfines on peut citer le propylène, le 1-butène, le 1-pentène, le 3-méthyl-1-butène, le 1-hexène, le 4-  
30 méthyl-1-pentène, le 3-méthyl-1-pentène, le 1-octène, le 1-décène, le 1-dodécène, le 1-tétradécène, le 1-hexadécène, le 1-octadécène, le 1—eicocène, le 1-dococène, le 1-tétracocène, le 1-hexacocène, le 1—octacocène, et le 1-

- triacontène; ces alpha-oléfines peuvent être utilisées seules ou en mélange de deux ou de plus de deux,
- les esters d'acides carboxyliques insaturés tels que par exemple les (méth)acrylates d'alkyle, les alkyles pouvant avoir jusqu'à 24 atomes de carbone, des exemples d'acrylate ou méthacrylate d'alkyle sont notamment le méthacrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle,
  - les esters vinyliques d'acides carboxyliques saturés tels que par exemple l'acétate ou le propionate de vinyle.
- 10 - les diènes tels que par exemple le 1,4-hexadiène.
- 15 - le polyéthylène peut comprendre plusieurs des comonomères précédents.
- Avantageusement le polyéthylène qui peut être un mélange de plusieurs polymères, comprend au moins 50% et de préférence 75% (en moles) d'éthylène, sa densité peut être comprise entre 0,86 et 0,98 g/cm<sup>3</sup>. Le MFI (indice de fluidité à 190°C, 2,16 kg) est compris avantageusement entre 0,1 et 1000 g/10 min.
- A titre d'exemple de polyéthylènes on peut citer :
- le polyéthylène linéaire basse densité (LLDPE)
  - le polyéthylène très basse densité (VLDPE)
- 20 - le polyéthylène obtenu par catalyse métallocène, c'est-à-dire les polymères obtenus par copolymérisation d'éthylène et d'alphaoléfine telle que propylène, butène, hexène ou octène en présence d'un catalyseur monosite constitué généralement d'un atome de zirconium ou de titane et de deux molécules cycliques alkyles liées au métal. Plus spécifiquement, les catalyseurs
- 25 métallocènes sont habituellement composés de deux cycles cyclopentadiéniques liés au métal. Ces catalyseurs sont fréquemment utilisés avec des aluminoxanes comme cocatalyseurs ou activateurs, de préférence le méthylaluminoxane (MAO). Le hafnium peut aussi être utilisé comme métal auquel le cyclopentadiène est fixé. D'autres métallocènes peuvent inclure des
- 30 métaux de transition des groupes IV A, V A, et VI A. Des métaux de la série des lanthanides peuvent aussi être utilisés.
- les élastomères EPR (éthylène - propylène - rubber)

- les élastomères EPDM (éthylène - propylène - diène)
- les mélanges de polyéthylène avec un EPR ou un EPDM

A titre d'exemple on peut citer les copolymères éthylène - (méth)acrylate d'alkyle. Ces copolymères comprennent de 5 à 40 % et de préférence 10 à 40 % en poids de (méth)acrylate d'alkyle. Leur MFI est compris entre 0,5 et 200 (190°C - 2,16 kg). Les (méth)acrylates d'alkyle ont déjà été décrits plus haut.

Selon une forme particulière de l'invention les copolymères précédents peuvent être fonctionnalisés par copolymérisation ou par greffage par un anhydride d'acide carboxylique insaturé.

L'anhydride d'acide carboxylique insaturé peut être choisi par exemple parmi les anhydrides maléique, itaconique, citraconique, allylsuccinique, cyclohex-4-ène-1,2-dicarboxylique, 4—méthylènecyclohex-4-ène-1,2-dicarboxylique, bicyclo(2,2,1)hept-5-ène-2,3-dicarboxylique, et x—méthylbicyclo(2,2,1)hept-5-ène-2,2-dicarboxylique. On utilise avantageusement l'anhydride maléique. On ne sortirait pas du cadre de l'invention en remplaçant tout ou partie de l'anhydride par un acide carboxylique insaturé tel que par exemple l'acide (meth)acrylique.

Le greffage est une opération connue en soi.

S'agissant des copolymères de l'éthylène d'un comonomère et de l'anhydride d'acide carboxylique insaturé c'est-à-dire ceux dans lesquels l'anhydride d'acide carboxylique insaturé n'est pas greffé il s'agit des copolymères de l'éthylène, de l'anhydride d'acide carboxylique insaturé et d'un autre monomère choisi parmi les comonomères qu'on a cité plus haut pour les copolymères de l'éthylène.

On utilise avantageusement les copolymères éthylène - (méth)acrylate d'alkyle - anhydride maléique. Ces copolymères comprennent de 0,2 à 10 % en poids d'anhydride maléique, de 2 à 40 % et de préférence 5 à 40 % en poids de (méth)acrylate d'alkyle. Leur MFI est compris entre 0,5 et 200 (190°C - 2,16 kg). Les (méth)acrylates d'alkyle ont déjà été décrits plus haut.

On peut utiliser un mélange de plusieurs copolymères (A), que ce soit un mélange de copolymères non fonctionnalisés, un mélange d'un copolymère

fonctionnalisé et d'un copolymère non fonctionnalisé ou un mélange de deux copolymères fonctionnalisés.

A titre d'exemple on peut aussi utiliser un mélange d'un copolymère éthylène-(méth)acrylate d'alkyle et d'un copolymère éthylène - (méth)acrylate 5 d'alkyle - anhydride maléique.

Les copolymères (A) à l'acrylate non greffés sont disponibles dans le commerce ils sont produits par polymérisation radicalaire à une pression pouvant être comprise entre 200 et 2500 bars, il sont vendus sous forme de granulés.

10 **S'agissant du polypropylène (B)** c'est un polypropylène homo- ou copolymère. A titre de comonomères, on peut citer :

- les alpha oléfines, avantageusement celles ayant de 3 à 30 atomes de carbone. Des exemples de telles alphasoléfines sont les mêmes que celles citées pour (A) sauf à remplacer le propylène par l'éthylène dans la liste,
- 15 - les diènes
- (B) peut être aussi un copolymère à blocs polypropylène.

A titre d'exemple de polymère (B) on peut citer

- le polypropylène
- les mélanges de polypropylène et d'EPDM ou d'EPR pouvant contenir en 20 outre 1 à 20% de polyéthylène.

Avantageusement le polymère (B), qui peut être un mélange de plusieurs polymères, comprend au moins 50% et de préférence 75% en moles de propylène.

Le polypropylène (B) est choisi parmi ceux de qualité dite "extrusion couchage" ayant un MFI entre 20 et 40 g /10 min (230°C 2,16 kg).

30 **S'agissant du polypropylène (C) fonctionnalisé par un anhydride d'acide carboxylique insaturé** c'est un polypropylène homo ou copolymère fonctionnalisé par greffage. On ne sortirait pas du cadre de l'invention en utilisant des acides carboxyliques insaturés ainsi que les dérivés de ces acides et anhydrides. A titre d'exemple on peut citer l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide itaconique, l'acide crotonique, l'anhydride itaconique, l'anhydride nadique, l'anhydride maléique et

les anhydrides maléiques substitués tel que par exemple l'anhydride diméthyl maléique. A titre d'exemples de dérivés, on peut citer les sels, les amides, les imides et les esters tels que le mono et dimaléate de sodium, l'acrylamide, le maleimide et le fumarate de diméthyle. L'acide (méth)acrylique peut être neutralisé totalement ou partiellement par des métaux tels que Zn, Ca, Li.

Avantageusement, on greffe du polypropylène de MFI (abréviation de Melt Flow Index ou indice de fluidité à l'état fondu) 0,1 à 10 g/10 mm à (230° C sous 2,16 kg) par de l'anhydride maléique en présence d'initiateurs tels que des peroxydes. La quantité d'anhydride maléique effectivement greffée peut être comprise entre 0,01 et 10 % en poids du polypropylène greffé. Le polypropylène greffé peut être dilué par du polypropylène, des caoutchoucs EPR, EPDM ou des copolymères du propylène et d'une alpha oléfine. On peut aussi, selon une autre variante, effectuer un cogreffage d'un mélange de polypropylène et d'EPR ou d'EPDM, c'est-à-dire ajouter un acide carboxylique insaturé, un anhydride ou leurs dérivés dans un mélange de polypropylène et d'EPR ou d'EPDM en présence d'un initiateur.

A titre d'autres exemples de (C) on peut citer les mélanges comprenant en poids :

- 0 à 50% et de préférence 10 à 40% d'au moins un polyéthylène ou un copolymère de l'éthylène,
- 50 à 100% et de préférence 60 à 90% d'au moins un polymère choisi parmi le polypropylène ou un copolymère du propylène,

- ces mélanges étant greffés par un monomère fonctionnel choisi parmi les acides carboxyliques et leurs dérivés, les chlorures d'acides, les isocyanates, les oxazolines, les époxydes, les amines ou les hydroxydes et de préférence les anhydrides d'acides dicarboxyliques insaturés.

- ces mélanges greffés étant éventuellement dilués dans au moins une polyoléfine comprenant essentiellement des motifs propylene ou dans au moins un polymère à caractère élastomérique ou dans leur mélange.

Avantageusement (C) contient 0,8 à 4,5 % d'anhydride maleique.

La proportion de (C) dans le liant depend de la quantité d'anhydride maleique, selon une forme préférée si (C) contient de 3 à 5 % en poids

d'anhydride il suffit d'en mettre 3 à 5% dans le liant. Selon une autre forme préférée si (C) contient de 0,8 à 1,5 % en poids d'anhydride il suffit d'en mettre 15 à 25% dans le liant.

Selon une autre forme préférée si (C) contient de 1,5 à 3 % en poids  
5 d'anhydride il suffit d'en mettre 3 à 5 % dans le liant.

Le liant est fabriqué par mélange à l'état fondu des différents constituants (A), (B) et (C) dans les dispositifs habituels de mélange des thermoplastiques tels que les mélangeurs, les extrudeuses.

S'agissant de la structure comprenant successivement une feuille d'un métal, une couche du liant précédent et éventuellement une couche de polypropylène. A titre d'exemple de métal on peut citer l'Aluminium, l'Acier, le Fer blanc et les substrats métallisés tels que le polyester (PET). Les épaisseurs sont respectivement par exemple en µm 20 /10 /10. Le polypropylène de la couche éventuelle disposée contre le liant peut être choisi parmi les 15 polypropylènes cités pour (B).

Les opercules sont généralement à base d'aluminium. Une fois la couche de liant et éventuellement la couche de polypropylène couchées sur l'aluminium on procède à un traitement thermique qui consiste à porter l'ensemble à une température comprise entre 200 et 300°C pendant quelques secondes.

20 Les opercules sont soudés à chaud sur des recipients en polypropylène ou des barquettes soit en polypropylène soit en un matériau recouvert de polypropylène. Le dit matériau peut être de l'aluminium, du polyester ou du polystyrène.

## REVENDICATIONS

- 1 Composition utile comme liant de coextrusion et comprenant en poids :
  - 5 5 à 30% d'un polyéthylène copolymère (A)
  - 40 à 93% d'un polypropylène (B) étirable, l'étirabilité étant définie comme la non rupture d'un jonc extrudé à une température entre 190°C et 240°C et soumis à une traction à une vitesse de tirage entre 50 et 250 m/min,
  - 2 à 30% d'un polypropylène (C) fonctionnalisé par un anhydride d'acide carboxylique insaturé,
- 10 le MFI de la composition étant compris entre 10 et 50 g/ 10 min (230°C 2,16kg).
- 2 Composition selon la revendication 1 dans laquelle le copolymère
- 15 (A) est un copolymère éthylène - (méth)acrylate d'alkyle comprennant de 5 à 40 % et de préférence 10 à 40 % en poids de (méth)acrylate d'alkyle, le MFI est compris entre 0,5 et 200 (190°C - 2,16 kg).
- 3 Composition selon la revendication 1 dans laquelle le copolymère
- 20 (A) est un copolymère éthylène - (méth)acrylate d'alkyle - anhydride maléique comprennant de 0,2 à 10 % en poids d'anhydride maléique, de 2 à 40 % et de préférence 5 à 40 % en poids de (méth)acrylate d'alkyle, Le MFI est compris entre 0,5 et 200 (190°C - 2,16 kg).
- 25 4 Composition selon les revendications 1 à 3 dans laquelle (A) est un mélange des copolymères des revendications 2 et 3.
- 30 5 Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la proportion de (C) est comprise entre 3 et 5% et (C) contient 3 à 5% en poids d'anhydride maleique.

6 Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans laquelle la proportion de (C) est comprise entre 15 et 25% et (C) contient 0,8 à 1,5% en poids d'anhydride maleique.

5 7 Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans laquelle la proportion de (C) est comprise entre 3 et 5 % et (C) contient de 1,5 à 3 % en poids d'anhydride maléique.

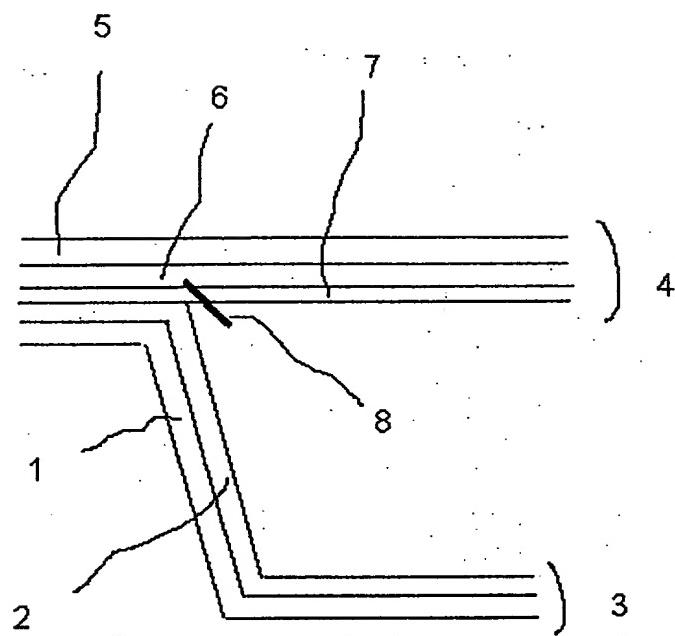
8 Structure comprenant successivement une feuille d'un métal, une 10 couche du liant selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 et éventuellement une couche de polypropylène.

9 Opercule constitué de la structure de la revendication 8 dans lequel le métal est l'aluminium.

15 10 Emballage en polypropylène ou en un matériau recouvert de polypropylène fermé par un opercule selon la revendication 9.

11 Emballages réalisés avec une structure comprenant 20 successivement une feuille d'un métal, une couche du liant selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 et une couche de polypropylène.

Figure 1



BEST AVAILABLE COPY